

jp56149344/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1981-149344 JAPIO
TITLE: CRYSTALLIZED GLASS
INVENTOR: YAMANAKA TOSHIRO
PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO | KIND | DATE | ERA | MAIN IPC |
|-------------------|------|----------|-------|------------|
| ***JP 56149344*** | A | 19811119 | Showa | C03C003-22 |

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1980-50117 19800415
ORIGINAL: JP55050117 Showa
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1980-50117 19800415
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1981

INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C03C003-22

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide crystallized glass having a high coefft. of thermal expansion, dense crystal structure and superior mechanical strength, contg. nepheline as the principal crystal phase, and having a special composition contg. TiO_2 and ZrO_2 as nuclei forming agents besides Na_2O , Al_2O_3 and SiO_2 .
CONSTITUTION: The crystallized glass contains, by wt., 97% in total of 30~40% SiO_2 , 20~33% Al_2O_3 , 20~30% Na_2O , 0~10% K_2O (20~32% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 0.5~4% ZrO_2 , 1.1~3% TiO_2 (2~7% $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$), 0~12% ZnO and 0~1% B_2O_3 . The glass is manufactured as follows: a batch of starting materials prepared in said composition range is melted, molded into the desired shape, and crystallized by heat treatment. The principal crystal phase of the crystallized glass is nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), and TiO_2 and ZrO_2 are precipitated by a small amount. The glass has $\geq 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ coefft. of thermal expansion at 30~500°C.
COPYRIGHT: (C) 1981, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—149344

⑪ Int. Cl.³
C 03 C 3/22

識別記号

庁内整理番号
6674—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 結晶化ガラス

大津市におの浜二丁目2番2—
604

⑮ 特 願 昭55—50117
⑯ 出 願 昭55(1980)4月15日
⑰ 発 明 者 山中俊郎

⑱ 出 願 人 日本電気硝子株式会社
大津市晴嵐二丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

結晶化ガラス

2. 特許請求の範囲

重量%で、 SiO_2 30～43%、 Al_2O_3 20～33%、 Na_2O 20～30%、 K_2O 0～10%、 $Na_2O + K_2O$ 20～32%、 ZrO_2 0.5～4%、 TiO_2 1.1～3%、 $ZrO_2 + TiO_2$ 2～7%、 ZnO 1～12%、 B_2O_3 0～1%を含有し、且つ、これらの成分の合計が97%以上である組成のガラスを溶融し、成形し、結晶化熱処理を行って成り、30～500℃間の熱膨張係数が $130 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以上であり、主たる結晶相がネフェリン($Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$)であることを特徴とする結晶化ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は結晶化ガラスに関し、その特徴は、 TiO_2 及び ZrO_2 を結晶形成剤とする $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系の特許組成を有し、主たる結晶相がネフェリンであり、且つ、30～500℃の熱膨張係数が $130 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以上である点にある。

本発明の結晶化ガラスは、重量%で、 SiO_2 30

～43%、 Al_2O_3 20～33%、 Na_2O 20～30%、 K_2O 0～10%、 $Na_2O + K_2O$ 20～32%、 ZrO_2 0.5～4%、 TiO_2 1.1～3%、 $ZrO_2 + TiO_2$ 2～7%、 ZnO 1～12%、 B_2O_3 0～1%を含有し、且つ、これらの成分の合計が97%以上である組成のガラス組成よりなり。

本発明の結晶化ガラスは、上記の組成範囲とほぼ等様に調合したバッチ原料を溶融し、所望形状に成形し、次いで、このガラス成形物を結晶化熱処理することにより製造される。得られた結晶化ガラスに生成する結晶相は、X線回折の結果、主としてネフェリン($Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$)であり、他に少量のルナル(TiO_2)、バツテライト(ZrO_2)が析出する。

以下、本発明において結晶化ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由について述べる。

SiO_2 が43%以上では所期の熱膨張係数の大きい結晶化ガラスが得られる。30%以下では溶融時、成形時にガラスが失速し易くなる。 Al_2O_3 が33%以上では溶融時及び成形時にガラスが失速し易く、20%以下では結晶化結晶組織を有する結晶化ガラス

スが得られず、脆弱となる。 Na_2O が30%以上及び $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が32%以上では、結晶化ガラスの耐水性が劣化すると共に、溶解時、成物時に欠陥が生じ易く、一方、 Na_2O 20%以下及び $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 20%以下では所期の熱膨張係数を有する結晶化ガラスが得られず、 K_2O が10%以上であるとガラスが結晶化しにくくなる。 ZrO_2 及び TiO_2 は結晶化のための核物成剤として作用するもので、 ZrO_2 0.5%以下、 TiO_2 1.1%以下、及び $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$ が2.0%以下では、析出結晶が粗大化して緻密な結晶化ガラスが得られず、一方、 ZrO_2 4%以上、 TiO_2 3%以上、及び $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$ が7%以上では、ガラスが溶解時、成物時に欠陥が生じ易くなる。 ZnO が12%以上では、ガラスが欠陥が生じ易くなり、1%以下ではガラスが結晶化しない。 B_2O_3 は結晶化速度を制御する目的で添加され、ある場合には結晶化の過程でのガラス析出物のヒビ割れを防止する効果があるが、1%以上の添加は結晶組織が粗大化し脆弱となる傾向があるので好ましくない。

上記成分の合計が97%以上より成ることを必要

であり、それ以外に Li_2O 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 PbO 等の酸化物を合計3%内で添加することが可能である。

下表に本発明の実施例を示す。同表に上記の組成範囲内にある本発明の結晶化可能なガラス組成と共に、結晶化条件としての熱処理温度とその保持時間、得られた結晶化ガラスの30～500℃における熱膨張係数($\alpha \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)、曲げ強度(kg/cm^2)を示す。尚、曲げ強度は、径5mm長さ60mmの試験棒を40mmの間隔で平行に固定した2個の支持棒で支持し、その試験棒の中央に上方より荷重を加える方法により測定した。

以下、余白

表 1 実施例 重量%

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO_2 | 39.7 | 39.6 | 38.8 | 33.0 | 37.9 | 38.9 | 38.1 |
| Al_2O_3 | 29.5 | 25.2 | 24.3 | 28.6 | 28.2 | 29.0 | 28.3 |
| Na_2O | 23.0 | 22.2 | 25.2 | 20.5 | 21.1 | 22.6 | 22.1 |
| K_2O | — | — | 1.8 | 7.1 | 0.9 | — | — |
| ZrO_2 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.7 |
| TiO_2 | 1.8 | 2.6 | 1.8 | 2.7 | 2.6 | 1.8 | 2.7 |
| ZnO | 3.7 | 8.7 | 5.4 | 5.4 | 5.3 | 3.6 | 5.3 |
| B_2O_3 | 0.5 | — | 0.9 | 0.9 | 0.4 | 0.5 | — |
| PbO | — | — | — | — | 1.8 | — | — |
| Li_2O | — | — | — | — | — | 1.8 | — |
| CaO | — | — | — | — | — | — | 1.8 |
| 計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結晶化熱処理条件 | 1050℃ | 1100℃ | 1050℃ | 1050℃ | 1050℃ | 1050℃ | 1050℃ |
| | 1時間 | 1時間 | 1時間 | 1時間 | 1時間 | 1時間 | 1時間 |
| 熱膨張係数 | 161.9 | 178.5 | 166.9 | 167.4 | 155.1 | 155.0 | 155.1 |
| 曲げ強度(kg/cm^2) | 1000 | 1010 | 850 | 800 | 910 | 890 | 1050 |

以下、上表の実施例NO.1を具体例として本発明の結晶化ガラス物品の製造方法について説明する。

原料として、珪砂粉、アルミナ、ソーダ灰、ジ

ルコン、ナトリウム、亜鉛華、硼酸を使用して、NO.1実施例のガラス組成になるように調合したバッチを白金ルッポにて1520℃で7時間溶解した。この溶解ガラスを板状に成物し、次いで検査のために冷却した。しかる後、この板状のガラス物品を熱処理室にて、温度が600℃までを300℃/時間で、次いで600～1050℃までを80℃/時間の昇温速度で加熱し、この1050℃で1時間保持するににより結晶化した。得られた結晶化ガラスは、色調として白色外観を呈し、主たる結晶相がネフェリンである緻密な結晶組織を有し、上記表中に記載した熱膨張係数及び曲げ強度を備えると共に軟化温度は1150℃であった。

以上説明した本発明の結晶化ガラスは、熱膨張係数が $130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上と大きく、しかも結晶組織が緻密で機械的強度が優れているので、この結晶化ガラスの表面に熱膨張係数の高い金属材料を接合を生ずることができ、電気機器製造分野におけるセラミック材料として、特に有用な用途が期待される。